(54) BIO-DEGRADABLE FIBER

(11) 3-249208 (A) (43) 7.11.15

(21) Appl. No. 2-48760 (22) 27.2.1956 (71) TORAY IND INC (72) MASAHIKO HAYASHI(2)

(51) Int. Cl⁵. D01F6/54,A01K75/00,A01K91/00,C08L3/02,D01F6/14

PURPOSE: To provide a novel fiber composed of starch and a PVA polymer and usable as rope, string, fishing line, fishing net, etc., which is decomposed

(19) JP

(1

(2

(7

(F

by organisms when left outdoors to prevent the environmental pollution. CONSTITUTION: The objective fiber is composed of starch and a PVA polymer and has a fiber strength of preferably ≥3g/d.

(54) POLYETHER ESTER BLOCK COPOLYMER ELASTOMER YARN

(11) 3-249211 (A)

(43) 7.11.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 2-47068 (22) 27.2.1990

(71) TEIJIN LTD (72) HIRONORI YAMADA

(51) Int. Cl⁵. D01F6/86

PURPOSE: To provide the subject elastomer yarn containing a poly(alkylene oxide) glycol having a specific molecular weight and a specific terminal carboxyl group concentration, resistant to the lowering of the elastic properties and light resistance even by dry-heat treatment, wet-heat treatment, etc., and having excellent durability.

CONSTITUTION: The objective elastomer yarn has a terminal carboxyl group concentration of ≤25 equivalent/10⁶g and contains (A) a dicarboxylic acid component composed mainly of terephthalic acid, (B) a glycol component composed mainly of 1,4-butanediol and (C) 50-80wt.% of a poly(alkylene oxide) glycol component having a number-average molecular weight of 1,000-3,000 and satisfying the relationship Mw/Mn+2×10⁻⁴Mn≤2.0 (Mw is weight-average molecular weight and Mn is number-average molecular weight).

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE CONJUGATE FIBER

(11) 3-249212 (A)

(43) 7.11.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 2-40574 (22) 20.2.1990

(71) KANEBO LTD (72) MASAO MATSUI(1)

(51) Int. Cl⁵. D01F8/04, D01F1/09// D01D5/30

PURPOSE: To obtain the subject fiber having excellent electrical conductivity and whiteness by bonding an electrically conductive layer composed of a specific conductive particle and a thermoplastic polymer to a protecting layer composed of a fiber-forming polymer.

CONSTITUTION: The objective fiber is composed of (A) an electrically conductive layer composed of (a) electrically conductive particles containing an inorganic compound as a nucleus covered with a metallic layer and having a coating layer of an electrically conductive metallic compound on the surface and (b) a thermoplastic polymer (preferably polyolefin, polyamide, polyester, etc., having a crystallinity of $\geq 70\%$) and (B) a protecting layer composed of a fiber-forming polymer and bonded to the layer A. The metallic compound to form the coating film is preferably tin oxide, zinc oxide, indium oxide, copper iodide, etc.

① 特許出願公開

®公開特許公報(A) 平3-249211

®int, Cl. 5

庁内整理番号 総別配号

@公開 平成3年(1991)11月7日

D 01 F 6/86

301 E 301 F

7199-4L 7199-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

◎発明の名称

ポリエーテルエステルプロツク共重合体弾性糸

頭 平2-47068 **创特**

頤 平2(1990)2月27日 20出

裕憲 山田 @発明者 帝人株式会社 勿出 願 人

· 爱媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

純博 弁理士 前田 70代 理 人

金田 . 明月 **#**

1. 発明の名称

ポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸を主とするジカルボン酸成分、1. 4-ブタンジオールを主とするグリコール成分、 及び数平均分子量が約1000~3000のポリ(アルキ レンオキシド)グリコール成分を構成成分とし、 かつポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分 の含有量が50~80重量%のポリエーテルエステル ブロック共重合体からなる弾性糸において、前記 ポリ (アルキレンオキシド) グリコール成分の数 平均分子量と重量平均分子量とが下記(Ⅰ)式を 満足し、

 $\overline{M}_{V} / \overline{M}_{D} + 2 \times 10^{-4} \overline{M}_{D} \le 2.0 \dots (I)$

[但し、Mx は重量平均分子量、Ms は数平均分 子量を示す。]

同時に、該ポリエーテルエステルブロック共重合 体の末端カルボキシル基濃度が25当量/10° g以 下であることを特徴とするポリエーテルエステル ブロック共重合体弾性糸。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はポリエーテルエステルブロック共重合 体弾性糸に関する。さらに詳しくは、弾性的性能 と耐光性に優れ、とりわけ乾熱処理、湿熱処理等 によって弾性的性能および耐光性が低下すること のない耐久性に優れたポリエステルエーテルブロ ック共重合体弾性糸に関する。

<従来技術>

従来から弾性糸としてはゴム、ポリウレタン等 が使用されているが、これらは弾性回復という点 では優れた特性を示す反面、伸び過ぎるとか耐熱 性、耐光性等に問題がある。

他方、樹脂用途としてポリエーテルエステルブ ロック共重合タイプの弾性体が近年になって使用 されだした。このボリマーは、糸にした場合、伸 張回復率においてはボリウレタンには及ばないが 低伸張下において比較的良好な回復性を示し、ま た溶融紡糸できるというメリットもある。しかし、 ボリエーテルエステルブロック共重合タイプの弾 性糸にあっては、ボリウレタンと異なり、ハード セグメントの結晶によって分子鏡をつなぎ止めて いるため、永久歪が大きかったり、弾性的性能が 劣るという欠点がある。

また、ポリエーテルエステルブロック共重合体 は極めて光劣化を受けやすく、例えば、屋外に暴 露されるような条件の下で使用する場合は、比較 的短時間で弾性的性能が低下し、かつ着色する等 実用上の同題点を有している。

かかる欠点を改善するため、弾性糸の性能を向上させる方法としては、例えば結晶核剤を配合して結晶化度を高める方法(特開昭59-45349号公報、同59-45350号公報)が提案されている。しかし、このような方法では弾性糸の性能を大きく改良することはできず、弾性糸として使用するためには、依然として性能が不十分である。特に、弾性糸を

総編物の一部/又は全体に使用する場合、これらの処理時に弾性性能及び耐光性が劣化するという 耐久性の点で問題が認められる。

一方、従来からボリエーテルエステルブロック 共重合体の耐光性を改善するため、紫外線吸収剤 を添加する方法が提案されている。例えば、ボリ エーテルエステルブロック共重合体にヒンダード フェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物 等を添加する方法(特公昭52-22744号公報)、ヒ ンダードアミン系化合物及び二酸化チタンを配合 する方法(特開昭62-192450 号公報)が開示され ている。しかし、これらの方法では、依然改良効 果が小さく実用上の問題が認められる。

本発明者は、このような問題の改善を図るため、 先にヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェ ノール系化合物、含硫黄エステル化合物、及び不 活性粒子を特定量併用配合することによって得た ポリエーテルエステルブロック共重合体よりなる 弾性糸を提案した。この弾性糸は、永久歪が少な く、弾性的性能に優れ、また乾熱処理、湿熱処理

等に対して耐久性があり、同時に耐光性が大幅に 改善された弾性糸であり、性能はかなり良化する。

しかし、更に弾性的性能と耐光性の改良、とり わけ乾熱処理、湿熱処理等に耐える弾性糸が要望 されている。

<発明が解決しようとする問題点>

 本発明者は、かかる知見に基づき、更に重ねて 検討した結果、本発明を完成するに至ったもので ある。

<問題を解決するための手段>

すなわち、本発明は、チレフタル酸を主とするジカルボン酸成分、1.4 ーブタンジオールを主とするグリコール成分、及び数平均分子量が約1000~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分を構成成分とし、かつボリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の含有量が50~80重量%のボリエーテルエステルブロック共重合体からなる呼性糸において、前配ボリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の数平均分子量と重量平均分子量とが下配(I)式を満足し、

 $\overline{M} w / \overline{M} n + 2 \times 10^{-4} \overline{M} n \leq 2.0 \cdots (I)$

[但し、Mw は重量平均分子量、Ma は数平均分子量を示す。]

岡時に、該ポリエーテルエステルブロック共重合

体の、末端カルボキシル基濃度が25当量/10° α 以下であることを特徴とするボリエーテルエステ ルブロック共重合体弾性糸を提供するものである。

本発明におけるボリエーテルエステルブロック 共重合体とは、ジカルボン酸成分の80モル%以上、 好ましくは90モル%以上がテレフタル酸あるいは そのエステル形成性誘導体である酸成分と、グリ コール成分の80モル%以上、好ましくは90モル% 以上が1,4 ーブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体である低分子量グリコール成分及 び数平均分子量1000~3000のボリ(アルキレンオ キシド)グリコールとの縮重合反応によって得ら れる共重合体を意味する。

20モル%未満の量で使用されるテレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、 2.6 ーナフタレンジカルボン酸、2.7 ーナフタレンジカルボン酸、ピス(pーカルボキシフェニル) メタン、4.4'ージフェニルエーテルジカルボン酸 等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカ ルボン酸及び1.4 -シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

また、20モル%未満の量で使用される1.4 ーブタンジオール以外の低分子量グリコール成分としては、エチレングリコール、1.3 ープロバンジオール、1.5 ーペンタンジオール、1.6 ーヘキサンジオール、ジエチレングリコール及び1.4 ーシクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

ポリ (アルキレンオキシド) グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ (アロビレンオキシド) グリコール、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール等があげられ、好ましくはポリ (テトラメチレンオキシド) グリコールが使用される。ここで用いるポリ (アルキレンオキシド) グリコールの数平均分子量は1000~3000である。数平均分子量が1000未満では、得られるポリエーテルズロック共重合体のブロック性が低下するため弾性性能に劣り、またポリマー融点が

低くなり乾熱処理、湿熱処理に対する耐久性で問題を生じることになるため好ましくない。一方、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子量が3000を越える場合では、生成ポリマーが相分離してブロック共重合体となり難く、弾性的性能に劣るため好ましくない。

ボリエーテルエステルブロック共重合体中のボリ(アルキレンオキシド)グリコールの含有量は50~80重量%の範囲にあることが好ましく、80重量%を越えると、弾性的性能の優れた弾性糸が得られるものの、該共重合体の融点が低くなりすぎるため、乾熱処理、湿熱処理時の弾性的性能が急激に低下し耐久性の劣る弾性糸となってしまう。また、50重量%未満では、永久歪が大きく弾性的性質に劣る弾性糸しか得られない。

本発明者は、かかるポリエーテルエステルブロック共重合体からなる弾性糸の耐熱性、すなわち乾熱処理(160 ℃×1分)、湿熱処理(130 ℃熱水中×60分)に対する弾性性能の性能劣化防止について検討を行い、特にポリエーテルエステルブ

ロック共重合体を構成するポリ(アルキレンオキ シド)グリコールの分子量分布とポリエーテルエ ステルブロック共重合体の特性との関係を解析し た結果、乾熱処理、湿熱処理に対する弾性性能の 耐久性は、該弾性糸を構成するポリエーテルエス テルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度 とポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子 量分布に深く関係することを知見したのである。 そして、更に詳細に検討した結果、乾熱処理、湿 熱処理後の耐光性(強度保持率)が40%以上とな る時のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの 分子量分布指数Mw /Ma は、ポリエーテルエス テルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度 が25当量/10% α以下の下では、閉 のが高いほど Mw /Maを小さくする必要のあることを知見し、 さらにこの関係を定量的に解析した結果、耐光性 に優れた弾性糸を得るためには、下記(I)式を 満足することが肝要であることを見い出したので ある.



$\overline{M}_{\overline{W}} / \overline{M}_{n} + 2 \times 10^{-4} \overline{M}_{n} \leq 2.0 \cdots (I)$

また、この(I)式の結果とボリエーテルエステルブロック共重合体の末端カルボキシル基温度との関係も合わせて解析した結果、乾熱処理によって呼性的性能及び耐光性が低低下することのない耐久性に優れたボリエーテルエステルブロック共重合体呼性系は、さらに該ボリエステルブロック共重合体のカルボキシルンを制御することが大切であって、これを25当上/10° g以下にする必要があることをも見い出したのである。

かかるポリエーテルエステルプロック共重合体は、通常の共重合ポリエステルの製造法にならって製造しうる。具体的には、テレフタル酸を主とするジカルボン酸成分と、1.4 - ブタンジオールを主とするグリコール成分および前記(I)式を満足するポリ(アルキレンオキシド)グリコールを反応器に入れ、触媒の存在下または不存在下で

エステル交換反応あるいはエステル化の反応を行い、更に高真空で重縮合反応を行って所望の重合 度まで上げる方法である。

本発明においては、前述の通り、ボリエーテルエステルブロック共重合体のカルボキシル基濃度(CV)を25当量/10° g以下に設定することが必要であるが、この値は、上記製造法において重合時間,重合温度,触媒の種類およびその添加量,極限粘度,その他添加剤等を適宜設定すれば制御可能である。例えば、重合時間を可及的に短くし、かつ重合温度もできるだけ低くするか、もしくは、添加剤としてアルカリ金属化合物。アルカリ土類金属化合物を重合反応中に添加するとCVを低くできる。

かくして製造される本発明に係るボリエーテル エステルブロック共重合体は、その極限粘度(弾 性糸における値)が $1.2 \sim 1.7$ の範囲にあること が望ましい。

弾性糸を構成するポリエーテルエステルブロック共重合体のIVが1.2 未満の場合には、乾熱処

理、湿熱処理の前の状態で弾性糸の永久歪が大きくなったり伸張回復率が小さくなる等弾性糸としての性能が低下する傾向にある上、乾熱処理および/または湿熱処理後の弾性的性質及び耐光性も低下する場合がある。

一方、ポリエーテルエステルブロック共重合体のIVが1.7を越えると、弾性糸の伸度がかなり低下して弾性糸としての本来の伸びる機能が低下したり、ヤング率が高くなって整経工程等の加工処理の際に加工張力が高くなり糸切れ等の問題を生じる原因となる場合がある。しかも、このような弾性糸を乾熱処理、湿熱処理すると、弾性的性能及び耐光性は低下する傾向がある。

また、ポリエーテルエステルブロック共重合体 弾性糸のTn は170 ℃以上とするのが望ましい。 通常のポリエステル繊維の加工処理工程は乾熱処理が150~160 ℃×1~5分、温熱処理は110~ 135 ℃×40~60分である。このような乾熱処理、 温無処理に耐え、弾性性能および耐光性を維持す るためには、該ポリエーテルエステルブロック共 重合体弾性糸のTmが170 ℃以上であればよい。 Tmが170 ℃未満になると、乾熱処理および/ま たは湿熱処理による性能劣化が大きくなりやすい。

なお、本発明の弾性糸を構成するボリエーテル エステルブロック共重合体には、通常のボリエス テルと同じく、艶消剤、顔料(例えばカーボンブ ラック等)、酸化防止剤(例えばヒンダードフェ ノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等)、 紫外線吸収剤(例えばベンゾフェノン系化合物、 ベンゾトリアゾール系化合物、サシレート系化合 物) 等を含んでいても何らさしつかえない。

以上に説明したボリエーテルエステルブロック 共重合体は、特別の手段を要することなく極めて 容易に溶融紡糸できるので、一般の熱可塑性重合 体の溶融紡糸法に準じて行うことができる。すな わち、ボリウレタン弾性糸と異なり通常のボリエ ステル繊維と同様に、糸条および単糸デニールを 任意に設定できる。

上記のブロック共重合体を溶融紡糸して得られ た糸はそのままでも十分な弾性性能を有するが、 **弾性糸の使用目的にあわせてさらに延伸および/** または熱処理を施してもよく、熱処理は、伸長熱 処理、定量熱処理、弛緩熱処理いずれであっても よい。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明によれば、弾性糸を構成するポリエーテルエステルブロック共産合体のカルボキシル基濃度を特定の範囲に設定し、同時に該ポリエーテルエステルブロック共産したがフェングリンの理性の分析を特定の範囲に設定したが、変性の性が対して、大変を表したができる。したがって、対したができるよび耐光性を重要な要素とは、単性的性能および耐光性を重要な要素となる。というないができるよび耐光性を重要な要素となる。というないができる。というないが、変性を重要な要素となる。というないができる。というないが、変性を重要な要素とないができる。というないが、変性を重要な要素とないが、変性の対象にある。

く実施例>

以下実施例をあげて、本発明を具体的に説明す

- る、実施例において、「部」は全て重量部を示す。 ポリエーテルエステルブロック共重合体の特性 は、下記方法によって測定した。
- 極限粘度(IV)
 ボリマー0.6g/50mlオルソクロロフェノール 溶液の35℃で測定した値より算出。

2. 融点(Tm)

Du Pont 社製、熱示差分析計990 型を使用し、 昇退速度20℃/分で測定し、融解ビーク温度を 求めた。

3. 末端カルボキシル基濃度 (CV)

ボリマー 0.1gを10mlベンジルアルコールで溶解し、10mlのクロロホルムを加えた後、水酸化ナトリウムーベンジルアルコールで滴定する。 指示薬としてフェノールレッドを使用する。

4. 伸長回復性

(1) 瞬間伸長回復率

試料10cmに、100 %伸長するに対応する荷 重をかけて素早く100 %伸長させ、5秒後に 荷重を取り除き素早く試料の長さ』cmを読み

取り、次式により算出した。

瞬間伸長回復率=

 $\{ [10-(2-10)]/10\} \times 100(\%)$

(2) 強度、伸度

長さ5cmの試料を用い、引っ張り速度1000 %/分で伸長し、破断時の強度、伸度を測定 した。

5. 耐光性

弾性糸サンアルをフェードメーターで40時間 照射後の引張強度保持率(%)を測定、算出し た。

実施例1,2、比較例1~3

ジメチルテレフタレート167.3 部、テトラメチレングリコール105 部、第1 表記載の重量平均分子量 (Mw) であって、数平均分子量 (Ma) が2000のポリテトラメチレングリコール275 部及びテトラブチルチタネート0.2 部を反応機に仕込み、内温190 ででエステル交換反応を行った。理論量の約80%のメタノールが留出した後、昇温、減圧

による重縮合反応を開始した。重縮合反応は徐々に減圧しながら行い、30分かけて30mmHgとし、更に30分かけて3mmHgとし、以後1mmHg以下の真空で第1表記載の内温、時間の反応を行った。

生成したボリエーテルエステルブロック共重合体をペレット化した後、ペレットを乾燥後245 ℃で溶融し、3ホールのノズルを持つキャップより吐出量3.98/分でボリマーを押出した。このボリマーを2個のゴデーロールを介して1000 m/分の速度で捲取り弾性糸を得た。この弾性糸の特性および性能を第1表に示す。

実施例3、比較例4

第1表に記載の重量平均分子量で数平均分子量が1000のボリテトラメチレングリコールを使用し、重合反応条件を第1表に記載の如く変更する他は実施例1と同様に実施した。この結果を第1表に示す。

実施例4、比較例5

第1表に記載の重量平均分子量で数平均分子量が3000のポリテトラメチレングリコールを使用し、 重合反応条件を第1表に記載の如く変更する他は 実施例1と同様に実施した。この結果を第1表に 示す。

実施例6

ジメチルテレフタレート167.3 部、テトラメチレングリコール105 部、食量平均分子量が2800で数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール275 部及びテトラブチルチタネート0.2 部を反応機に仕込み、内温210 ℃でエステル交換反応を行った。理論量の約95%のメタノールが留出した後、245 ℃に昇温し、次いで減圧による重縮合反応を開始した。重縮合反応は徐々に減圧しながら行い、50分かけて0.2mbHg とし、その条件下で240 分間反応を行った。

得られた共重合体を実施例1と同様にして弾性 糸となした。この弾性糸の特性及び性能を第1表 にあわせて示す。

第 1 表

	20411	1447/02-6	食合反応		別エートルストトカック共業合体の特性			異性 糸の性 施											
	Mv			1 mailelel F	īV	To	cv	無処理的				我然知道。				建热心理读**			
		i		の真空時間				網和神経	強 疾	伸症	耐光性	御取件5 基	% &	仲度	耐光性	明司仲强	盤皮	(E	耐光性
			(3)	(#)	(±1/x)	ю	(当是/10° 41	回復率(X)	(4/4+)	(X)	can	回復率(新	(s/de)	ON	(XI	回报率(X)	(s/se)	(\$7)	(%)
東統例 1	2800	1.4	235	120	1.516	184	12	94	1.21	570	55	91	1.15	530	5)	90	3.12	530	50
, 2	2800	1.4	243	111	1, 530	185	24	94	1. 20	578	52	89	1.09	510	10	89	110	520	45
H#9971	4000	2.0	235	120	£. 542	184	ti	93	1.11	560	54	79	0.87	410	39	76	9.82	408	37
, 2	2800	1.4	254	[03	1. 520	185	28	94	1. 20	580	47	76	0.79	400	26	74	0.80	390	28
# 3	3400	1.7	240	116	1, 500	104	19	93	1.20	560	54	79	0. 12	430	40	78	0.90	410	39
实地所3	1		235	115	1.550	163	16	88	1.23	520	55	84	1.15	490	55	83	1. 10	470	52
出教明4	2000		255	118	1.510	165	17	85	1. 25	500	54	13	0.85	320	40	72	0.85	330	39
EMP 4	4200	1	235	120	1.610	215	19	97	1.12	628	41	83	0.98	530	0	84	0. 63	530	43
HAMEN 5			235	123	1,590	215	19	95	1.10	630	47	42	0. 72	320	23	62	0.70	360	21
e recorco	2800		245	260	1.520	185	36	93	1.20	540	45	76	0.82	406	13	73	0.80	360	23

1 160 ℃. 1分级强

12 130 ℃、熱水中69分级理

特许出版人 市人称式会社

